

Docket No.: 60188-707

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
Masayuki ENDO, et al.	:	Confirmation Number:
	:	
Serial No.:	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: November 19, 2003	:	Examiner:
	:	
For: PATTERN FORMATION METHOD	:	

**CLAIM OF PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

**Japanese Patent Application No. JP 2003-177884, filed on June 23, 2003.**

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

  
Michael E. Fogarty  
Registration No. 36,139

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 MEF:gav  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: November 19, 2003**



60188-707  
Masayuki Endo, et al.  
November 19, 2003

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

*McDermott, Will & Emery*

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    6 月 2 3 日  
Date of Application:

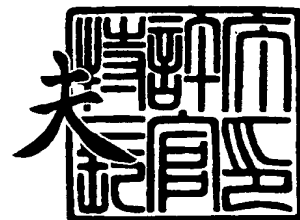
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 7 7 8 8 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 7 7 8 8 4 ]

出        願        人                      松 下 電 器 産 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月    4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2926450055

【提出日】 平成15年 6月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/27

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 遠藤 政孝

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 笹子 勝

【特許出願人】

    【識別番号】 000005821

    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100077931

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 前田 弘

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094134

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小山 廣毅

【選任した代理人】

    【識別番号】 100110939

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 竹内 宏

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100113262

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 祐二

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115059

【弁理士】

【氏名又は名称】 今江 克実

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100117710

【弁理士】

【氏名又は名称】 原田 智雄

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014409

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0217869

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 吸湿性化合物を含むレジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜の上に水を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】 レジスト膜の上に、吸湿性化合物を含む水を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 3】 前記吸湿性化合物は、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン又は N-メチル-2-ピロリドンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】 希土類化合物を含むレジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜の上に水を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 5】 レジスト膜の上に、希土類化合物を含む溶液を供給する工程と、

前記溶液が供給されたレジスト膜の上に水を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 6】 前記溶液を供給する工程は、パドル法、ディップ法又はスプレイ法により行なわれることを特徴とする請求項 5 に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】 レジスト膜の上に、希土類化合物を含む膜を形成する工程と、前記膜の上に水を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 8】 前記希土類化合物を含む膜は非水溶性膜であることを特徴とする請求項 7 に記載のパターン形成方法。

【請求項 9】 前記非水溶性膜はオレフィン膜であることを特徴とする請求項 8 に記載のパターン形成方法。

【請求項 10】 前記オレフィン膜は、ポリエチレン膜、ポリプロピレン膜又はエチレンとプロピレンとの共重合膜であることを特徴とする請求項 9 に記載のパターン形成方法。

【請求項 11】 前記希土類化合物は、酸化物、塩化物、硫酸物、硝酸物、水酸化物、酢酸物又はオクチル酸物であることを特徴とする請求項 4、5 又は 7 に記載のパターン形成方法。

【請求項 12】 前記希土類化合物は、酸化イットリウム、酸化ネオジム、酸化セリウム、酸化ランタン又は酸化スカンジウムであることを特徴とする請求項 4、5 又は 7 に記載のパターン形成方法。

【請求項 13】 前記希土類化合物は、塩化セリウムであることを特徴とする請求項 4、5 又は 7 に記載のパターン形成方法。

【請求項 14】 前記希土類化合物は、硫酸第二セリウム又は硫酸第二セリウムアンモニウムであることを特徴とする請求項 4、5 又は 7 に記載のパターン形成方法。

【請求項 15】 前記希土類化合物は、硝酸セリウム、硝酸セリウムアンモニウム又は硝酸ランタンであることを特徴とする請求項 4、5 又は 7 に記載のパターン形成方法。

【請求項 16】 前記希土類化合物は、水酸化セリウムであることを特徴とす

る請求項 4、5 又は 7 に記載のパターン形成方法。

【請求項 17】 前記希土類化合物は、酢酸セリウムであることを特徴とする請求項 4、5 又は 7 に記載のパターン形成方法。

【請求項 18】 前記希土類化合物は、オクチル酸セリウムであることを特徴とする請求項 4、5 又は 7 に記載のパターン形成方法。

【請求項 19】 前記露光光は、K r F エキシマレーザ又は A r F エキシマレーザであることを特徴とする請求項 1、2、4、5 又は 7 に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体装置の製造プロセス等において用いられるパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路の大集積化及び半導体素子のダウンサイジングに伴って、リソグラフィ技術の開発の加速が望まれている。現在のところ、露光光としては、水銀ランプ、K r F エキシマレーザ又は A r F エキシマレーザ等を用いる光リソグラフィによりパターン形成が行われていると共に、より短波長である F<sub>2</sub> レーザの使用も検討されているが、露光装置及びレジスト材料における課題が未だ多く残されているため、より短波長の露光光を用いる光リソグラフィの実用化の時期は未だ先になっている。

【0003】

このような状況から、最近従来の露光光を用いてパターンの一層の微細化を進めるべく、浸漬リソグラフィ (immersion lithography) (非特許文献 1 を参照) が提案されている。

【0004】

この浸漬リソグラフィによれば、露光装置内における投影レンズとウエハー上のレジスト膜との間の領域が屈折率が  $n$  である溶液で満たされるため、露光装置

のNA（開口数）の値が $n \cdot NA$ となるので、レジスト膜の解像性が向上する。

【0005】

以下、浸漬リソグラフィを用いる従来のパターン形成方法について図7(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0006】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0007】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャリーブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャリーブチルカルボキシレート：無水マレイン酸=50mol%：50mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート (酸発生剤) ..... 0.06 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g  
次に、図7(a)に示すように、基板1の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、 $0.35 \mu\text{m}$ の厚さを持つレジスト膜2を形成する。

【0008】

次に、図7(b)に示すように、レジスト膜2の上に水3を供給しながら、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光4をマスク5を介してレジスト膜2に照射してパターン露光を行なう。尚、図7(b)においては、マスク5を通過した露光光4をレジスト膜2の表面に集光する投影レンズの図示は省略しているが、投影レンズとレジスト膜2との間の領域は水3で満たされている。このようにすると、レジスト膜2の露光部2aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜2の未露光部2bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0009】

次に、図7(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜2に対して、ホットプレートにより $110^\circ\text{C}$ の温度下で60秒間加熱した後、2.38 wt %のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図8(d)に示すように、レジスト膜2の未露光部2aよ



りなると共に  $0.09\ \mu\text{m}$  のライン幅を有するレジストパターン 6 が得られる。

【0010】

【非特許文献 1】

M.Switkes and M.Rothschild, "Immersion lithography at 157 nm", J.Vac. Sci.Technol., B19, 2353 (2001)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、図 7 (d) に示すように、従来のパターン形成方法により得られるレジストパターン 6 は不良形状であった。

【0012】

尚、従来例は、ポジ型の化学増幅型レジスト材料を用いが、ネガ型の化学増幅型レジスト材料を用いる場合でも、レジストパターンは不良形状になった。

【0013】

このような不良形状のレジストパターンを用いて被処理膜に対してエッチングを行なうと、得られるパターンの形状も不良になってしまうので、半導体装置の製造プロセスにおける生産性及び歩留まりが低下してしまうという問題が発生する。

【0014】

前記に鑑み、本発明は、浸漬リソグラフィにより得られるレジストパターンの形状を良好にすることを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するため、本件発明者らは、浸漬リソグラフィにより得られるレジストパターンの形状が不良になってしまう原因について検討を行なった結果、次のような現象に起因することを見出した。すなわち、レジスト膜の上に水を供給した状態でレジスト膜にパターン露光を行なう工程において、レジスト膜上の水が蒸発するため、投影レンズとレジスト膜との間の上部領域に空間部つまり水が存在しない部分ができちゃって、露光装置の NA の値が所定値からずれたり又はばらついたりする等の現象が発生し、これによって、レジストパターン

の形状が不良になるのである。

【0016】

本発明は、前記の知見に基づいてなされたものであり、レジスト膜の表面部に吸湿性化合物又は希土類化合物を供給しておき、この吸湿性化合物又は希土類化合物によって大気中の水蒸気をレジスト膜の表面に取り込むものであって、具体的には以下の方法によって実現される。

【0017】

本発明に係る第1のパターン形成方法は、吸湿性化合物を含むレジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に水を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0018】

第1のパターン形成方法によると、レジスト膜に吸湿性化合物が含まれているため、大気中の水蒸気は吸湿性化合物の作用によってレジスト膜の表面に付着する。レジスト膜の表面に付着した水分は、水の表面張力及びレジスト膜表面の疎水性によって、投影レンズとレジスト膜との間に満たされている水に取り込まれて一体化される。このため、投影レンズとレジスト膜との間の水が蒸発により減少しても、減少分は大気中から取り込まれた水分により補われるので、投影レンズとレジスト膜との間の上部領域に空間部が形成されなくなって露光装置のNA値が安定し、これによって、レジストパターンの形状が良好になる。

【0019】

本発明に係る第2のパターン形成方法は、レジスト膜の上に、吸湿性化合物を含む水を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0020】

第2のパターン形成方法によると、レジスト膜の上に供給される水に吸湿性化合物が含まれているため、大気中の水蒸気は吸湿性化合物の作用によってレジス

ト膜の表面に付着し、表面に付着した水分は、水の表面張力及びレジスト膜表面の疎水性によって、投影レンズとレジスト膜との間に満たされている水に取り込まれて一体化される。このため、投影レンズとレジスト膜との間の水が蒸発により減少しても、減少分は大気中から取り込まれた水分により補われるので、投影レンズとレジスト膜との間の上部領域に空間部が形成されなくなって露光装置のNA値が安定し、これによって、レジストパターンの形状が良好になる。

#### 【0021】

第1又は第2のパターン形成方法において、吸湿性化合物としては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン又はN-メチル-2-ピロリドンを用いることができる。

#### 【0022】

本発明に係る第3のパターン形成方法は、希土類化合物を含むレジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に水を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

#### 【0023】

第3のパターン形成方法によると、レジスト膜に希土類化合物が含まれているため、大気中の水蒸気は希土類化合物の作用によってレジスト膜の表面に付着する。レジスト膜の表面に付着した水分は、水の表面張力及びレジスト膜表面の疎水性によって、投影レンズとレジスト膜との間に満たされている水に取り込まれて一体化される。このため、投影レンズとレジスト膜との間の水が蒸発により減少しても、減少分は大気中から取り込まれた水分により補われるので、投影レンズとレジスト膜との間の上部領域に空間部が形成されなくなって露光装置のNA値が安定し、これによって、レジストパターンの形状が良好になる。

#### 【0024】

本発明に係る第4のパターン形成方法は、レジスト膜の上に、希土類化合物を含む溶液を供給する工程と、溶液が供給されたレジスト膜の上に水を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程

と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

#### 【0025】

第4のパターン形成方法によると、レジスト膜の上にあらかじめ希土類化合物を含む溶液を供給しておくため、レジスト膜の表面には希土類化合物が存在しているので、大気中の水蒸気は希土類化合物の作用によってレジスト膜の表面に付着する。レジスト膜の表面に付着した水分は、水の表面張力及びレジスト膜表面の疎水性によって、投影レンズとレジスト膜との間に満たされている水に取り込まれて一体化される。このため、投影レンズとレジスト膜との間の水が蒸発により減少しても、減少分は大気中から取り込まれた水分により補われるので、投影レンズとレジスト膜との間の上部領域に空間部が形成されなくなって露光装置のNA値が安定し、これによって、レジストパターンの形状が良好になる。

#### 【0026】

第4のパターン形成方法において、溶液を供給する工程は、パドル法、ディップ法又はスプレイ法により行なうことができる。

#### 【0027】

本発明に係る第5のパターン形成方法は、レジスト膜の上に、希土類化合物を含む膜を形成する工程と、膜の上に水を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

#### 【0028】

第5のパターン形成方法によると、レジスト膜の上に希土類化合物を含む膜を形成しておくため、大気中の水蒸気は希土類化合物の作用によって膜の表面に付着する。レジスト膜上の膜の表面に付着した水分は、水の表面張力によって、投影レンズとレジスト膜上の膜との間に満たされている水に取り込まれて一体化される。このため、投影レンズとレジスト膜上の膜との間の水が蒸発により減少しても、減少分は大気中から取り込まれた水分により補われるので、投影レンズとレジスト膜上の膜との間の上部領域に空間部が形成されなくなって露光装置のN

A 値が安定し、これによって、レジストパターンの形状が良好になる。

**【0029】**

第5のパターン形成方法において、希土類化合物を含む膜としては非水溶性膜を用いることができる。

**【0030】**

この場合、非水溶性膜としてはオレフィン膜を用いることができ、オレフィン膜としては、ポリエチレン膜、ポリプロピレン膜又はエチレンとプロピレンとの共重合膜を用いることができる。

**【0031】**

第3～第5のパターン形成方法において、希土類化合物としては、酸化物、塩化物、硫酸物、硝酸物、水酸化物、酢酸物又はオクチル酸物を用いることができる。

**【0032】**

第3～第5のパターン形成方法において、希土類化合物としては、酸化イットリウム、酸化ネオジウム、酸化セリウム、酸化ランタン又は酸化スカンジウムを用いることができる。

**【0033】**

第3～第5のパターン形成方法において、希土類化合物としては、塩化セリウムを用いることができる。

**【0034】**

第3～第5のパターン形成方法において、希土類化合物としては、硫酸第二セリウム又は硫酸第二セリウムアンモニウムを用いることができる。

**【0035】**

第3～第5のパターン形成方法において、希土類化合物としては、硝酸セリウム、硝酸セリウムアンモニウム又は硝酸ランタンを用いることができる。

**【0036】**

第3～第5のパターン形成方法において、希土類化合物としては、水酸化セリウムを用いることができる。

**【0037】**

第3～第5のパターン形成方法において、希土類化合物としては、酢酸セリウムを用いることができる。

#### 【0038】

第3～第5のパターン形成方法において、希土類化合物としては、オクチル酸セリウムを用いることができる。

#### 【0039】

第1～第5のパターン形成方法において、露光光としては、KrFエキシマレーザ又はArFエキシマレーザを用いることができる。

#### 【0040】

##### 【発明の実施の形態】

##### （第1の実施形態）

以下、本発明の第1の実施形態に係るパターン形成方法について、図1(a)～(d)を参照しながら説明する。

#### 【0041】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

#### 【0042】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャリーブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャリーブチルカルボキシレート：無水マレイン酸=50mol%：50mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート (酸発生剤) ..... 0.06 g  
エチレングリコール (吸湿性化合物) ..... 0.08 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g  
次に、図1(a)に示すように、基板101の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.35  $\mu$ mの厚さを持つレジスト膜102を形成する。

#### 【0043】

次に、図1(b)に示すように、水 (屈折率n：1.44) 103をレジスト膜102と投影レンズ106との間に満たした状態で、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光104を図示しないマスクを介してレジスト膜102に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜102

の露光部 102a においては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜 102 の未露光部 102b においては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

#### 【0044】

次に、図 1(c) に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜 102 に対して、ホットプレートにより 110℃ の温度下で 60 秒間加熱した後、2.38 wt % のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図 1(d) に示すように、レジスト膜 102 の未露光部 102b よりなると共に 0.09  $\mu$ m のライン幅を有し且つ矩形状の良好な形状を持つレジストパターン 105 が得られる。

#### 【0045】

第 1 の実施形態によると、大気中の水蒸気は吸湿性化合物の作用によってレジスト膜 102 の表面に付着し、レジスト膜 102 の表面に付着した水分は、水の表面張力及びレジスト膜表面の疎水性によって、投影レンズ 106 とレジスト膜 102 との間に満たされている水 103 に取り込まれて一体化される。従って、投影レンズ 106 とレジスト膜 102 との間の水 103 が蒸発により減少しても、減少分は大気中から取り込まれた水分により補われるため、投影レンズ 106 とレジスト膜 102 との間の上部領域に空間部が形成されなくなるので、レジストパターン 105 の形状は良好になる。

#### 【0046】

（第 2 の実施形態）

以下、本発明の第 2 の実施形態に係るパターン形成方法について、図 2(a) ～ (d) を参照しながら説明する。

#### 【0047】

まず、以下の組成を有するネガ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

#### 【0048】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸：無水マレイン酸=50mol%：50mol%) (

ベースポリマー) ..... 2 g  
1,3,5-N-(ジメトキシメチル)メラミン (架橋剤) ..... 0.7 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート (酸発生剤) ..... 0.06 g  
ポリエチレングリコール (吸湿性化合物) ..... 0.06 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

次に、図 2 (a) に示すように、基板 201 の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、 $0.35\text{ }\mu\text{m}$  の厚さを持つレジスト膜 202 を形成する。

#### 【0049】

次に、図 2 (b) に示すように、水 203 をレジスト膜 202 と投影レンズ 206 との間に満たした状態で、NA が 0.65 である ArF エキシマレーザよりなる露光光 204 を図示しないマスクを介してレジスト膜 202 に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜 202 の露光部 202 a においては酸発生剤から酸が発生するので架橋剤の作用により、アルカリ性現像液に対して難溶性に変化する一方、レジスト膜 202 の未露光部 202 b においては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して可溶性のままである。

#### 【0050】

次に、図 3 (c) に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜 202 に対して、ホットプレートにより  $120^{\circ}\text{C}$  の温度下で 60 秒間加熱した後、2.38 wt % のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液 (アルカリ性現像液) により現像を行なうと、図 3 (d) に示すように、レジスト膜 202 の露光部 202 a よりなり  $0.09\text{ }\mu\text{m}$  のライン幅を有し且つ矩形状の良好な形状を持つレジストパターン 205 が得られる。

#### 【0051】

第 2 の実施形態によると、大気中の水蒸気は吸湿性化合物の作用によってレジスト膜 202 の表面に付着し、レジスト膜 202 の表面に付着した水分は、水の表面張力及びレジスト膜表面の疎水性によって、レジスト膜 202 と投影レンズ 206 との間の水 203 に取り込まれて一体化される。従って、レジスト膜 202 と投影レンズ 206 との間の水 203 が蒸発により減少しても、減少分は大気



中から取り込まれた水分により補われるため、レジストパターン 205 の形状は良好になる。

#### 【0052】

(第3の実施形態)

以下、本発明の第3の実施形態に係るパターン形成方法について、図3(a)～(d)を参照しながら説明する。

#### 【0053】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

#### 【0054】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャリーブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャリーブチルカルボキシレート：無水マレイン酸=50mol%：50mol%) (ベースポリマー) …… 2 g

トリフェニルスルフォニウムノナフレート (酸発生剤) …… 0.06 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) …… 20 g

次に、図3(a)に示すように、基板301の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、 $0.35\mu\text{m}$ の厚さを持つレジスト膜302を形成する。

#### 【0055】

次に、図3(b)に示すように、5wt%のグリセリン (吸湿性化合物) を含む水303をレジスト膜302と投影レンズ306との間に満たした状態で、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光304を図示しないマスクを介してレジスト膜302に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜302の露光部302aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜302の未露光部302bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

#### 【0056】

次に、図3(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜302に対して、ホットプレートにより110℃の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液 (アルカリ性現像

液)により現像を行なうと、図3(d)に示すように、レジスト膜103の未露光部302bよりなると共に $0.09\mu\text{m}$ のライン幅を有し且つ矩形状の良好な形状を持つレジストパターン305が得られる。

#### 【0057】

第3の実施形態によると、大気中の水蒸気は吸湿性化合物の作用によってレジスト膜302の表面に付着し、レジスト膜302の表面に付着した水分は、水の表面張力及びレジスト膜表面の疎水性によって、レジスト膜302と投影レンズ306との間の水303に取り込まれて一体化される。従って、レジスト膜302と投影レンズ306との間の水303が蒸発により減少しても、減少分は大気中から取り込まれた水分により補われるため、レジストパターン305の形状は良好になる。

#### 【0058】

尚、第1～第3の実施形態において、吸湿性化合物としては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン又はN-メチル-2-ピロリドン等を適宜用いることができる。

#### 【0059】

また、レジスト膜又は水に含まれる吸湿性化合物の添加量としては、数wt%程度でよいが、この程度よりも多くても少なくてもよい。

#### 【0060】

##### (第4の実施形態)

以下、本発明の第4の実施形態に係るパターン形成方法について、図4(a)～(d)を参照しながら説明する。

#### 【0061】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

#### 【0062】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャリーブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸))(但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャリーブチルカルボキシレート：無水マレイン酸=50mol%：50mol%) ..... 2 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート(酸発生剤) ..... 0.06 g

酸化イットリウム（希土類化合物）……………0.07 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶媒）……………20 g

次に、図4(a)に示すように、基板401の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを持つレジスト膜402を形成する。

#### 【0063】

次に、図4(b)に示すように、水403をレジスト膜402と投影レンズ406との間に満たした状態で、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光404を図示しないマスクを介してレジスト膜402に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜402の露光部402aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜402の未露光部402bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

#### 【0064】

次に、図4(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜402に対して、ホットプレートにより $110^{\circ}\text{C}$ の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図4(d)に示すように、レジスト膜402の未露光部402bよりなると共に $0.09\text{ }\mu\text{m}$ のライン幅を有し且つ矩形状の良好な形状を持つレジストパターン405が得られる。

#### 【0065】

第4の実施形態によると、大気中の水蒸気は希土類化合物の作用によってレジスト膜402の表面に付着し、レジスト膜402の表面に付着した水分は、水の表面張力及びレジスト膜表面の疎水性によって、レジスト膜402と投影レンズ406との間の水403に取り込まれて一体化される。従って、レジスト膜402と投影レンズ406との間の水403が蒸発により減少しても、減少分は大気中から取り込まれた水分により補われるため、レジストパターン405の形状は良好になる。

#### 【0066】

（第5の実施形態）

以下、本発明の第5の実施形態に係るパターン形成方法について、図5(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0067】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0068】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャリーブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (ノルボルネン-5-メチレンターシャリーブチルカルボキシレート：無水マレイン酸=50mol%：50mol%) ..... 2 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート (酸発生剤) ..... 0.06 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

次に、図5(a)に示すように、基板501の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、 $0.35\mu\text{m}$ の厚さを持つレジスト膜502を形成する。次に、例えばディップ法により、レジスト膜502の上に、硫酸第二セリウムアンモニウム (希土類化合物) を含む溶液503を例えば30秒間供給し、その後、溶液503を除去する。このようにすると、レジスト膜502の上には希土類化合物が残存する。

【0069】

次に、図5(b)に示すように、水504をレジスト膜502と投影レンズ507との間に満たした状態で、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光505を図示しないマスクを介してレジスト膜502に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜502の露光部502aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜502の未露光部502bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0070】

次に、図5(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜502に対して、ホットプレートにより $110^{\circ}\text{C}$ の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液 (アルカリ性現像液) により現像を行なうと、図5(d)に示すように、レジスト膜502の未露光

部 502b よりなると共に  $0.09\mu\text{m}$  のライン幅を有し且つ矩形状の良好な形状を持つレジストパターン 506 が得られる。

#### 【0071】

第5の実施形態によると、大気中の水蒸気は希土類化合物の作用によってレジスト膜 502 の表面に付着し、レジスト膜 502 の表面に付着した水分は、水の表面張力及びレジスト膜表面の疎水性によって、レジスト膜 502 と投影レンズ 507 との間の水 504 に取り込まれて一体化される。従って、レジスト膜 502 と投影レンズ 507 との間の水 504 が蒸発により減少しても、減少分は大気中から取り込まれた水分により補われるため、レジストパターン 506 の形状は良好になる。

#### 【0072】

尚、レジスト膜 502 の上に希土類化合物を含む溶液 503 を供給する方法としては、溶液 503 をレジスト膜 502 の上に滴下してもよいし（パドル法）、レジスト膜 502 が形成されている基板を溶液 503 中に浸漬してもよいし（ディップ法）、溶液 503 をレジスト膜 502 の上に霧状に供給してもよい（スプレー法）。これらの方法によると、溶液 503 中に含まれる希土類化合物をレジスト膜 502 の表面に確実に供給することができる。

#### 【0073】

（第6の実施形態）

以下、本発明の第6の実施形態に係るパターン形成方法について、図 6(a) ~ (d) を参照しながら説明する。

#### 【0074】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

#### 【0075】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャリーブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャリーブチルカルボキシレート：無水マレイン酸=50mol%：50mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート (酸発生剤) ..... 0.06 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

次に、図 6 (a) に示すように、基板 601 の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、 $0.35\text{ }\mu\text{m}$  の厚さを持つレジスト膜 602 を形成した後、該レジスト膜 602 の上に、7 wt % の酸化ネオジム（希土類化合物）を含むポリメチルメタクリレート膜よりなる非水溶性膜（膜厚： $0.07\text{ }\mu\text{m}$ ）603 を形成する。

#### 【0076】

次に、図 6 (b) に示すように、水 604 を非水溶性膜 603 と投影レンズ 607 との間に満たした状態で、NA が 0.65 である ArF エキシマレーザよりなる露光光 605 を図示しないマスクを介して非水溶性膜 603 及びレジスト膜 602 に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜 602 の露光部 602a においては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜 602 の未露光部 602b においては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

#### 【0077】

次に、図 6 (c) に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜 602 に対して、ホットプレートにより  $110^{\circ}\text{C}$  の温度下で 60 秒間加熱した後、2.38 wt % のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図 6 (d) に示すように、レジスト膜 602 の未露光部 602b よりなると共に  $0.09\text{ }\mu\text{m}$  のライン幅を有し且つ矩形状の良好な形状を持つレジストパターン 606 が得られる。

#### 【0078】

第 6 の実施形態によると、大気中の水蒸気は希土類化合物の作用によって非水溶性膜 603 の表面に付着し、非水溶性膜 603 の表面に付着した水分は、水の表面張力及び非水溶性膜の疎水性によって、非水溶性膜 603 と投影レンズ 607 との間の水 604 に取り込まれて一体化される。従って、非水溶性膜 603 と投影レンズ 607 との間の水 604 が蒸発により減少しても、減少分は大気中から取り込まれた水分により補われるため、レジストパターン 606 の形状は良好になる。

## 【0079】

尚、第6の実施形態においては、非水溶性膜603としては、ポリメチルメタクリレート膜を用いたが、これに限られず、ポリエチレン膜、ポリプロピレン膜又はエチレンとプロピレンとの共重合膜等のオレフィン膜を用いることができる。

## 【0080】

ところで、第4～第6の実施形態における希土類化合物としては、酸化物、塩化物、硫酸物、硝酸物、水酸化物、酢酸物又はオクチル酸物を適宜用いることができ、レジスト膜、水又は水溶性膜に含まれる希土類化合物の添加量としては、数wt%程度でよいが、この程度よりも多くても少なくてもよい。

## 【0081】

希土類化合物の酸化物としては、酸化イットリウム、酸化ネオジウム、酸化セリウム、酸化ランタン又は酸化スカンジウム等が挙げられる。

## 【0082】

また、希土類化合物の塩化物としては、塩化セリウム等が挙げられる。

## 【0083】

また、希土類化合物の硫酸物としては、硫酸第二セリウム又は硫酸第二セリウムアンモニウム等が挙げられる。

## 【0084】

また、希土類化合物の硝酸物としては、硝酸セリウム、硝酸セリウムアンモニウム又は硝酸ランタン等が挙げられる。

## 【0085】

また、希土類化合物の水酸化物としては、水酸化セリウム等が挙げられる。

## 【0086】

また、希土類化合物の酢酸物としては、酢酸セリウム等が挙げられる。

## 【0087】

また、希土類化合物のオクチル酸物としては、オクチル酸セリウム等が挙げられる。

## 【0088】

また、第1～第6の実施形態においては、露光光としては、KrFエキシマレーザに代えて、ArFエキシマレーザ等を用いることができる。

【0089】

また、第1～第6の実施形態において、レジスト膜の上に供給される水には、必要に応じて界面活性剤等の添加剤が含まれていてもよい。

【0090】

【発明の効果】

本発明に係る第1～第5のパターン形成方法によると、投影レンズとレジスト膜（又はレジスト膜上の膜）との間の水が蒸発により減少しても、減少分は大気中から取り込まれた水分により補われるため、投影レンズとレジスト膜（又はレジスト膜上の膜）との間の上部領域に空間部が形成されなくなって露光装置のNA値が安定するので、レジストパターンの形状が良好になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

(a)～(d)は本発明の第1の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図2】

(a)～(d)は本発明の第2の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図3】

(a)～(d)は本発明の第3の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図4】

(a)～(d)は本発明の第4の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図5】

(a)～(d)は本発明の第5の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図6】



(a) ～ (d) は本発明の第 6 の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図 7】

(a) ～ (d) は従来のパターン方法の各工程を示す断面図である。

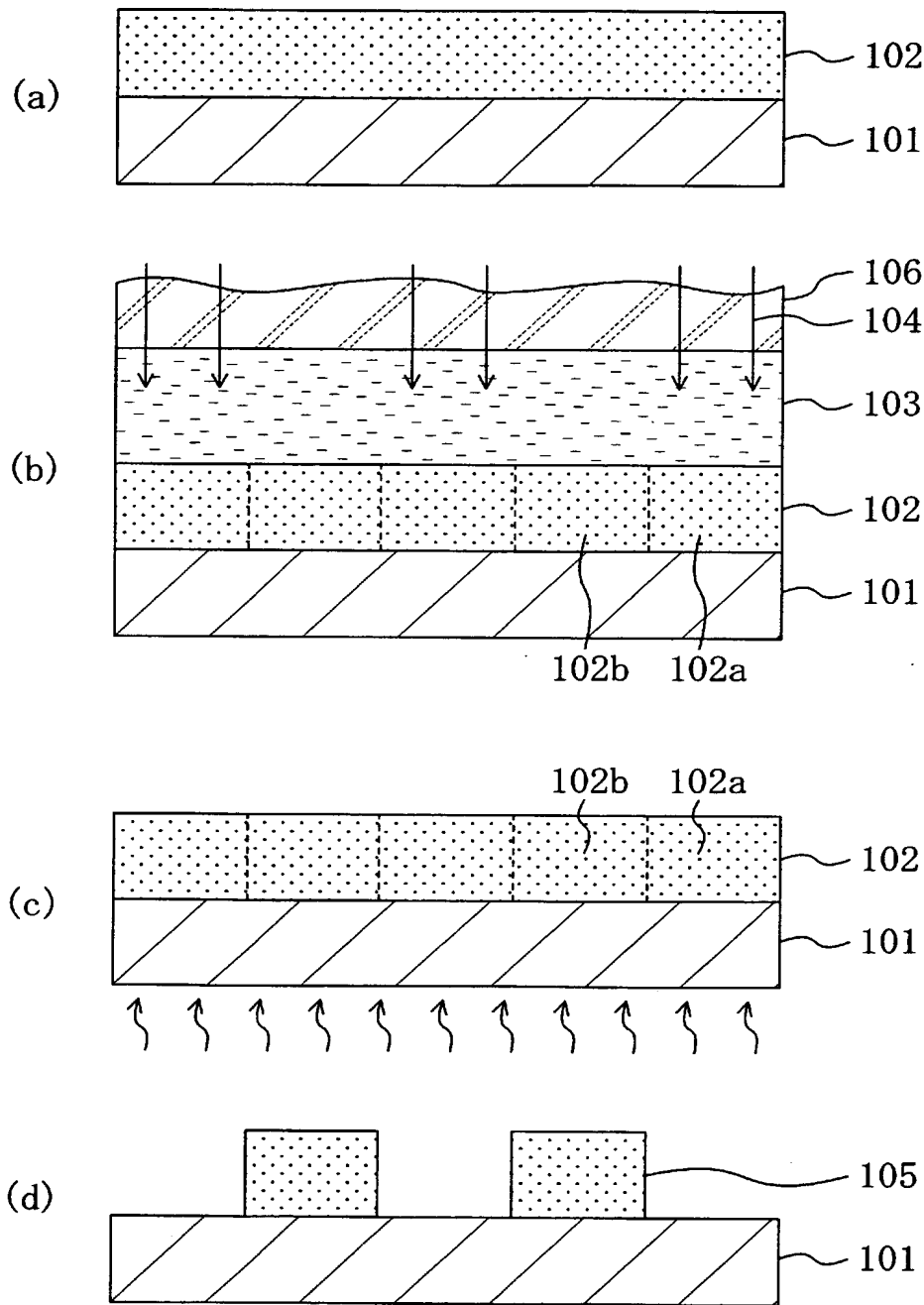
【符号の説明】

- 1 0 1 基板
- 1 0 2 レジスト膜
- 1 0 2 a 露光部
- 1 0 2 b 未露光部
- 1 0 3 水
- 1 0 4 露光光
- 1 0 5 レジストパターン
- 1 0 6 投影レンズ
- 2 0 1 基板
- 2 0 2 レジスト膜
- 2 0 2 a 露光部
- 2 0 2 b 未露光部
- 2 0 3 水
- 2 0 4 露光光
- 2 0 5 レジストパターン
- 2 0 6 投影レンズ
- 3 0 1 基板
- 3 0 2 レジスト膜
- 3 0 2 a 露光部
- 3 0 2 b 未露光部
- 3 0 3 水
- 3 0 4 露光光
- 3 0 5 レジストパターン
- 3 0 6 投影レンズ

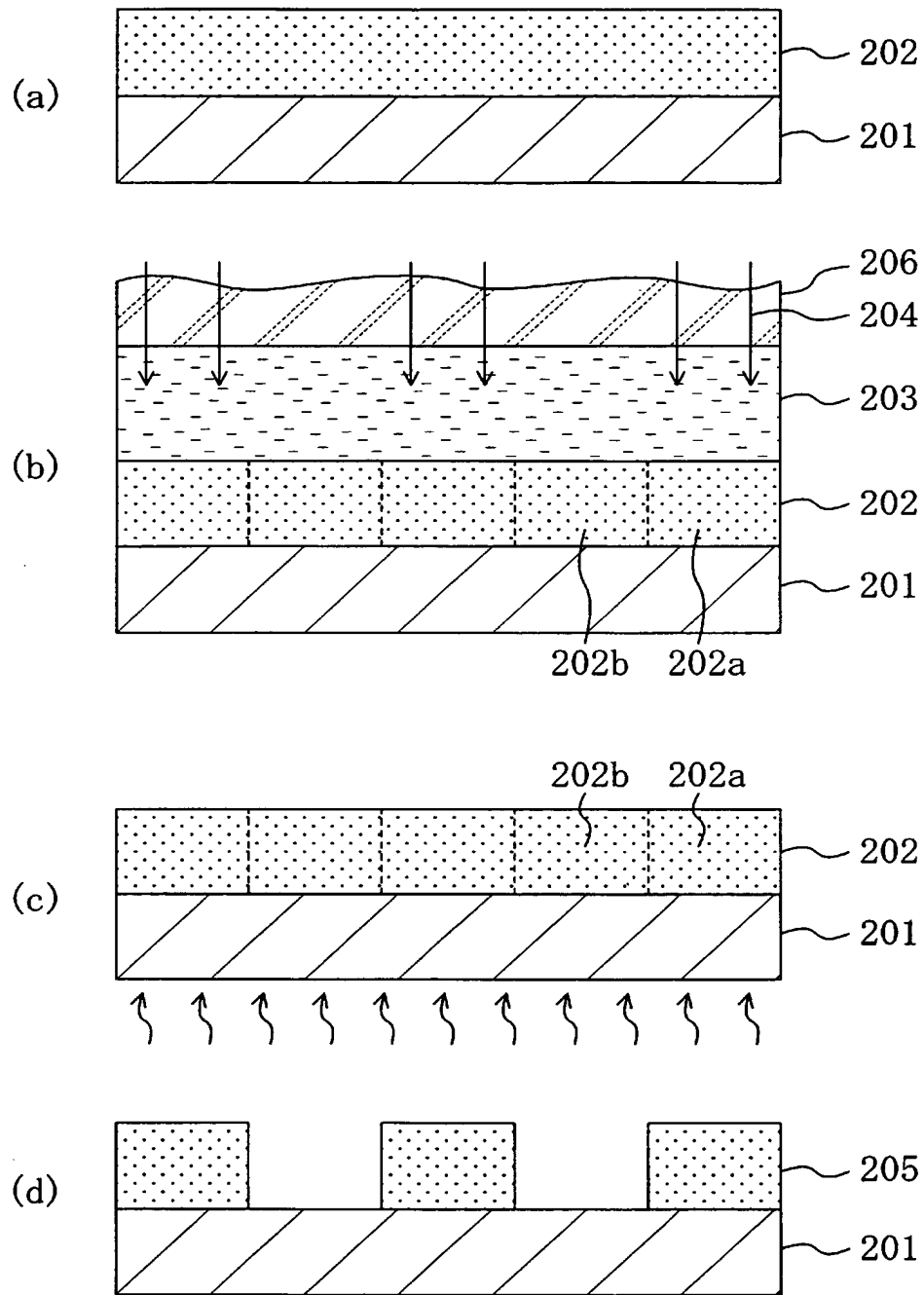
- 401 基板
- 402 レジスト膜
  - 402a 露光部
  - 402b 未露光部
- 403 水
- 404 露光光
- 405 レジストパターン
- 406 投影レンズ
- 501 基板
- 502 レジスト膜
  - 502a 露光部
  - 502b 未露光部
- 503 希土類化合物を含む溶液
- 504 水
- 505 露光光
- 506 レジストパターン
- 507 投影レンズ
- 601 基板
- 602 レジスト膜
  - 602a 露光部
  - 602b 未露光部
- 603 非水溶性膜
- 604 水
- 605 露光光
- 606 レジストパターン
- 607 投影レンズ

【書類名】 図面

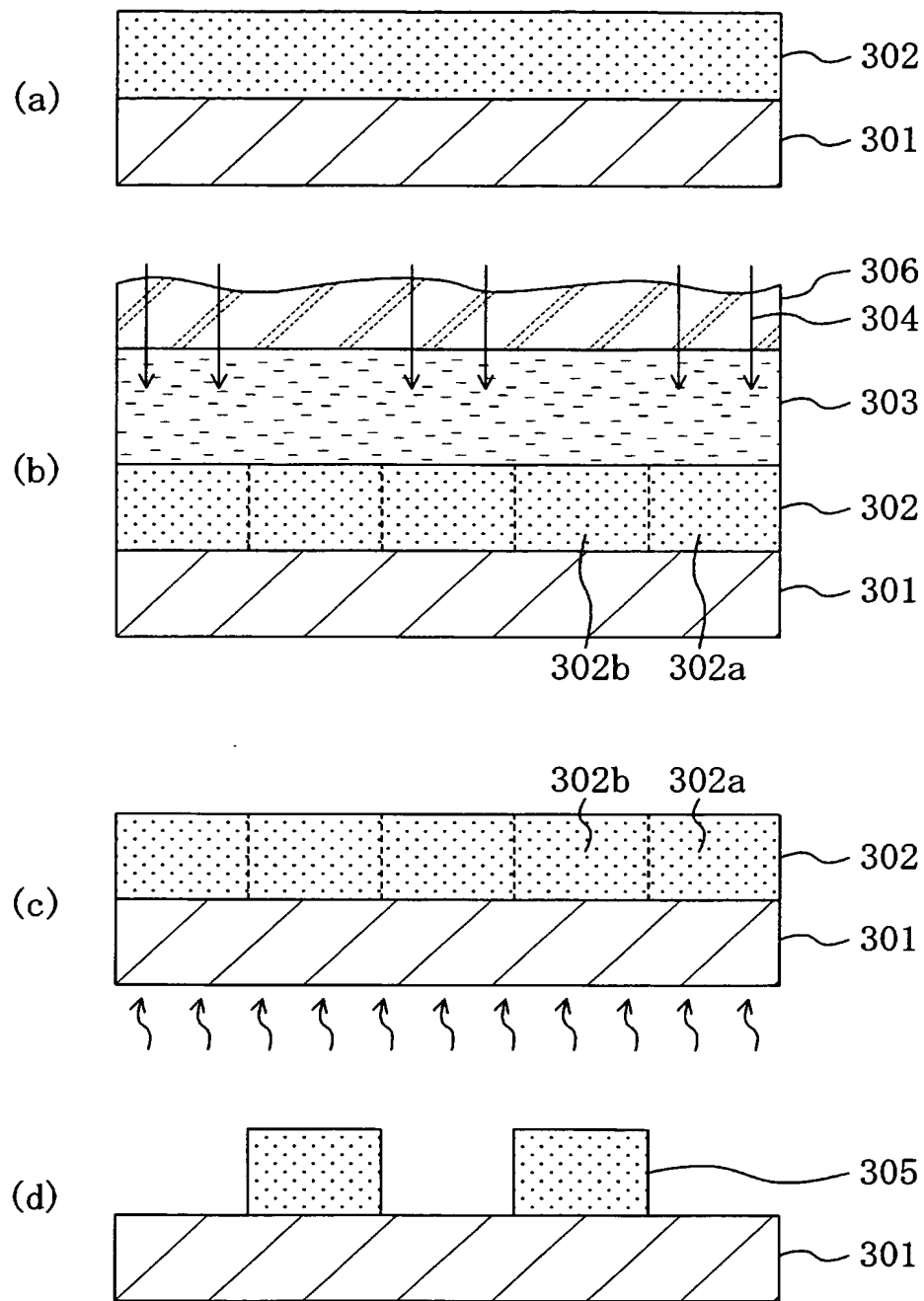
【図 1】



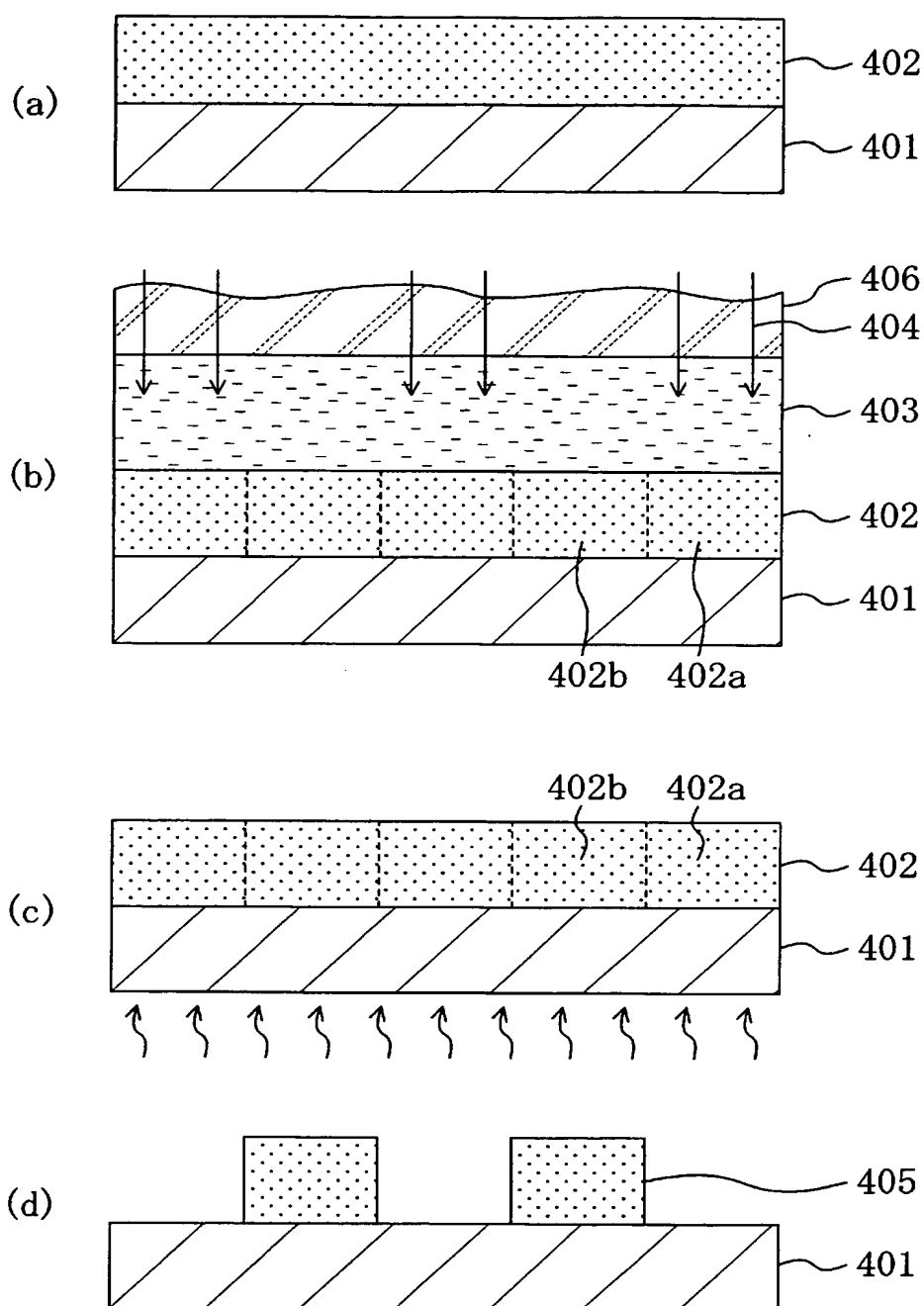
【図 2】



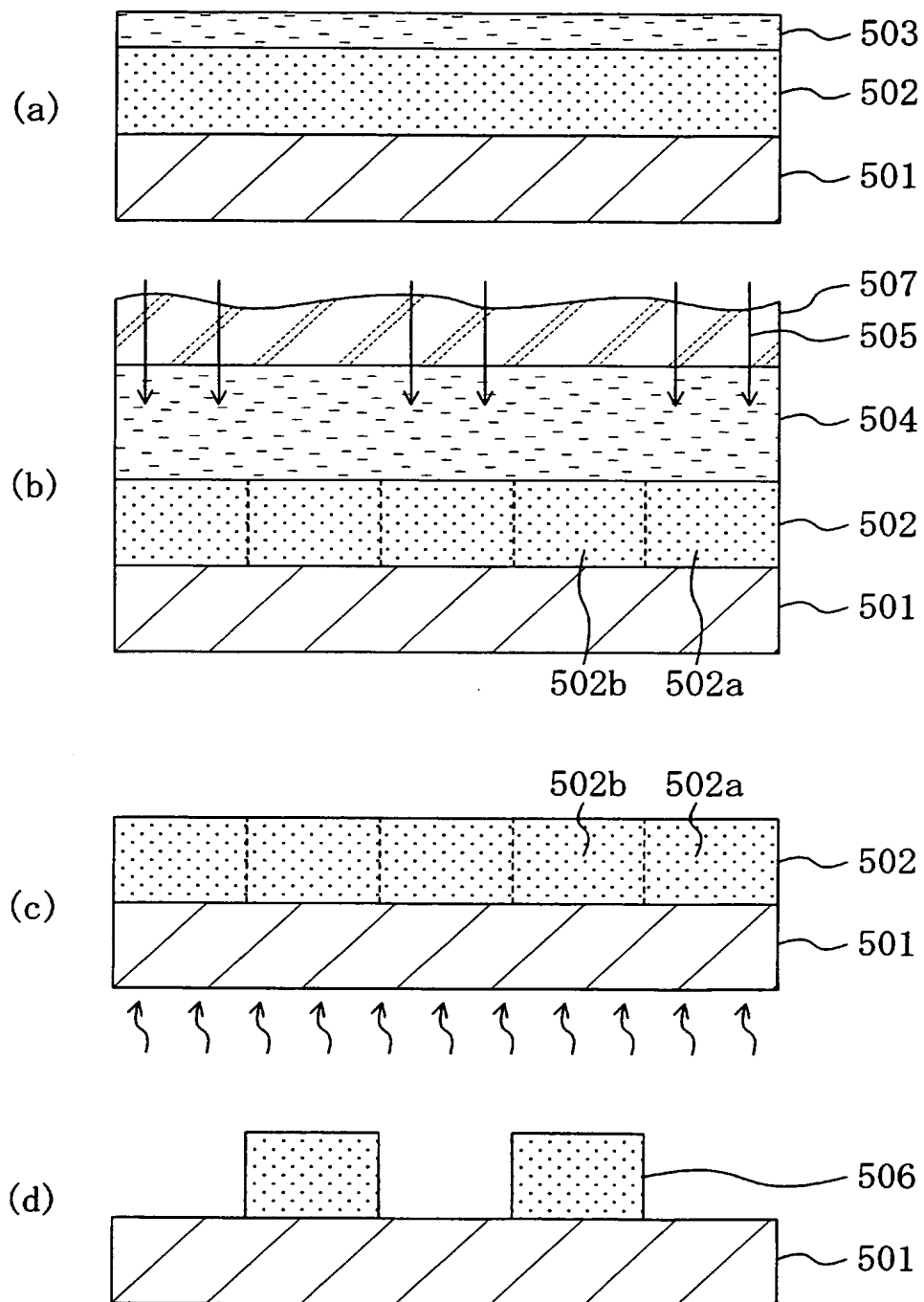
【図 3】



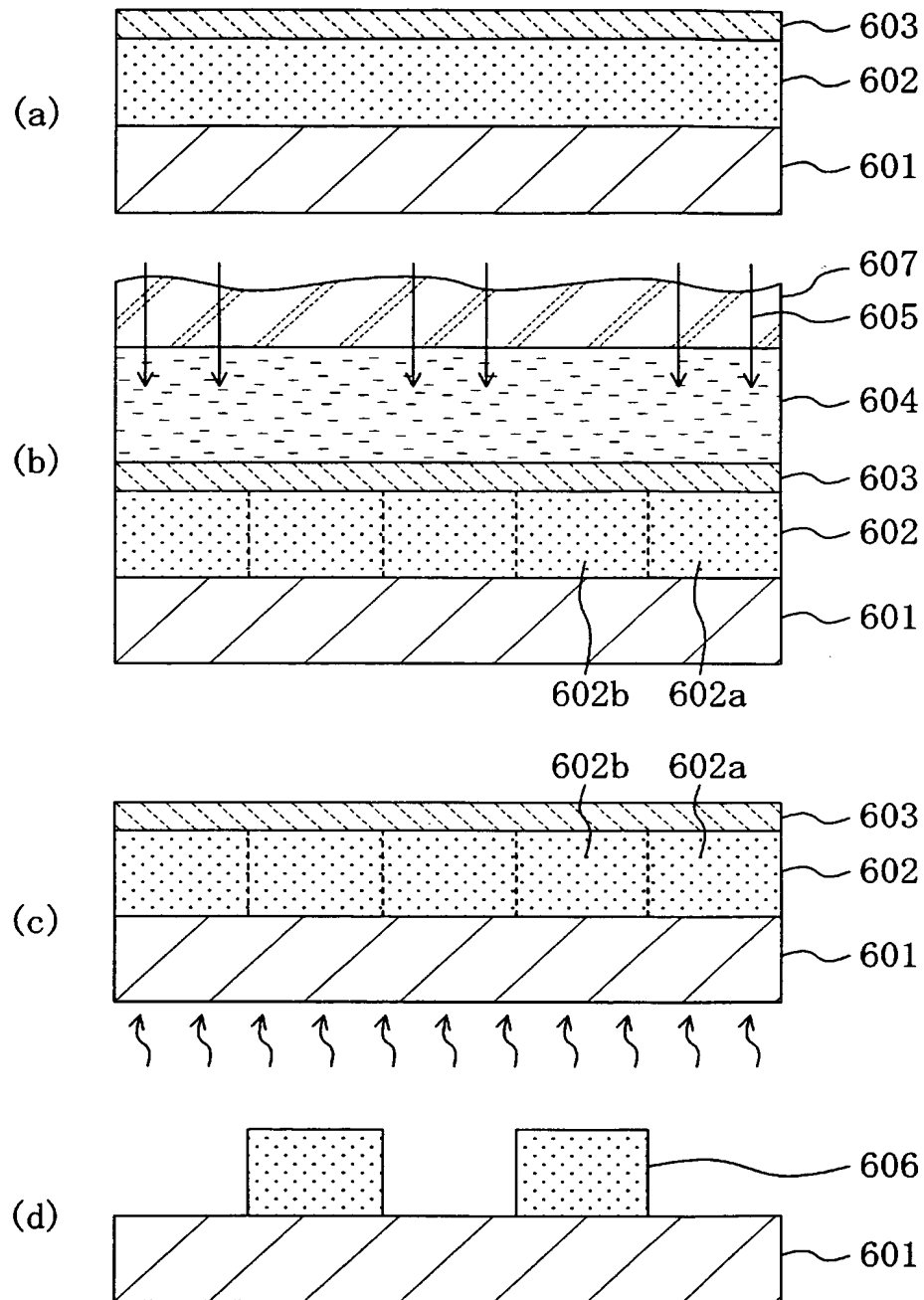
【図 4】



【図 5】

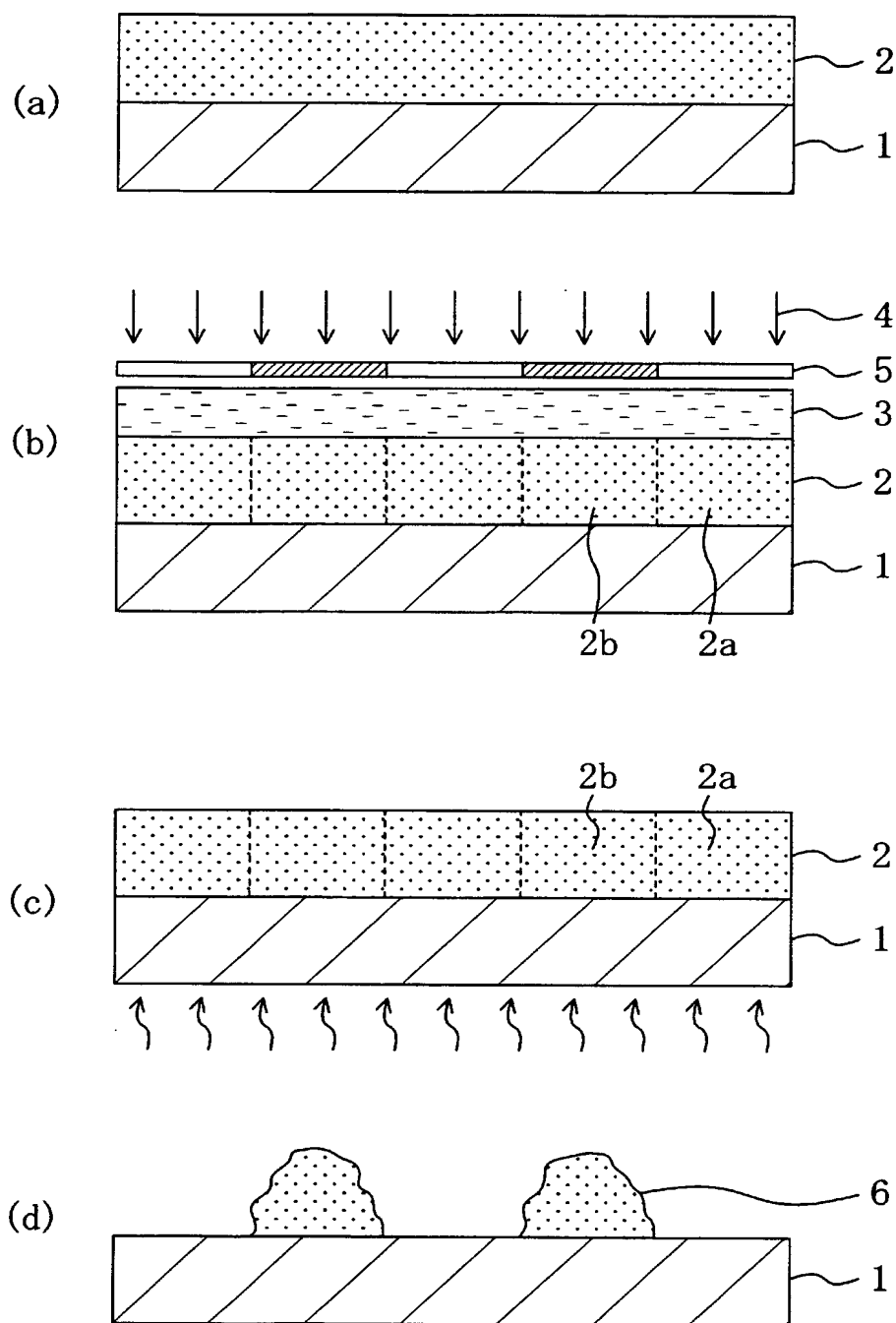


【図 6】





【図 7】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 浸漬リソグラフィにより得られるレジストパターンの形状を良好にする。

**【解決手段】** 吸湿性化合物を含むレジスト膜 102 を形成した後、該レジスト膜 102 の上に水 103 を供給した状態で、レジスト膜 102 に対して露光光 104 を選択的に照射してパターン露光を行なう。パターン露光が行なわれたレジスト膜 102 に対して現像を行なってレジストパターン 105 を形成する。

**【選択図】** 図 1

特願 2 0 0 3 - 1 7 7 8 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社